

B6



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 42 372 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C07 D 275/03
A 01 N 43/80
A 01 N 37/18

⑲ Aktenzeichen: 195 42 372.0
⑳ Anmeldetag: 14. 11. 95
㉑ Offenlegungstag: 15. 5. 97

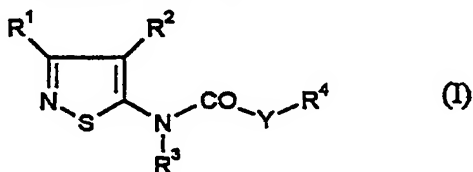
DE 195 42 372 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Heil, Markus, Dipl.-Chem. Dr., 51381 Leverkusen, DE;
Erdelen, Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE;
Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr., 56566 Neuwied, DE

⑤④ **Acylierte 5-Aminoisothiazole**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft neue acylierte 5-Aminoisothiazole der Formel (I)



in welcher
R¹, R², R³, R⁴ und Y die in der Beschreibung angegebene
Bedeutung haben.
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur
Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

DE 195 42 372 A 1

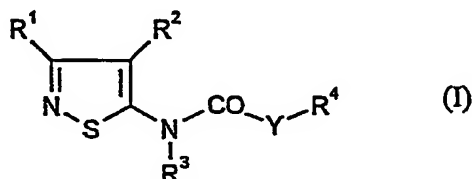
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue acylierte 5-Aminoisothiazole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte acylierte 4-Cyano-5-aminoisothiazole insektizide Eigenschaften aufweisen (vgl. z. B. EP-A 0 623 282).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandsmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend.

Es wurden neue acylierte 5-Aminoisothiazole der Formel (I) gefunden,



in welcher

R¹ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

R² für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Alkoxycarbonyl, Mkenyloxycarbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfanyl, Halogenalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl oder Thiocarbamoyl steht,

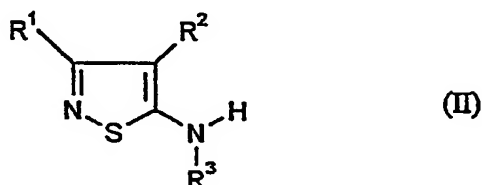
R³ für Wasserstoff- Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl oder Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

R⁴ für gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl steht und

Y für gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen oder Alkylenoxy steht.

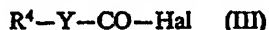
Weiterhin wurde gefunden, daß man die acylierten 5-Aminoisothiazole der Formel (I) erhält, wenn man

a) 5-Aminoisothiazole der Formel (II)



in welcher

R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden der Formel (III)



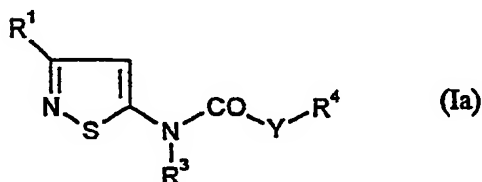
in welcher

R⁴ und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt; oder

b) acylierte 5-Aminoisothiazole der Formel (Ia)



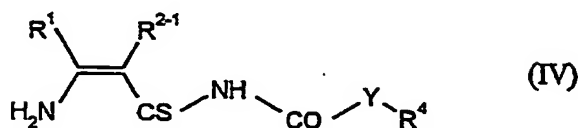
in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

(α) mit einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, oder

(β) mit einem Nitrierungsreagenz gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder
c) β -Amino-thiocrotonamide der Formel (IV)



in welcher
 R^1 , R^4 und Y die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^{2-1} für Cyano oder Alkoxy-carbonyl steht,

mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels cyclisiert.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen acylierten 5-Aminoisothiazole der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in den Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen acylierten 5-Aminoisothiazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert.

R^1 steht bevorzugt für C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor-, Chlor- und Bromatomen, C_1 – C_4 -Alkoxy- C_1 – C_4 -alkyl, C_1 – C_4 -Alkylthio- C_1 – C_4 -alkyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Alkylthio oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C_1 – C_4 -Alkyl oder Halogen substituiertes C_3 – C_6 -Cycloalkyl.

R^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Thiocyanato, C_1 – C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_2 – C_4 -Alkenyloxy-carbonyl, C_1 – C_4 -Alkylthio, C_1 – C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen, C_1 – C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 – C_4 -Halogenalkylsulfinyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen, C_1 – C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 – C_4 -Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen oder für Thiocarbamoyl.

R^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen, C_1 – C_4 -Alkoxy- C_1 – C_4 -alkyl, C_1 – C_4 -Alkyl-carbonyl, C_1 – C_4 -Alkylsulfonyl, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden im Phenylring substituiertes Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl oder Benzyl, wobei als Substituenten jeweils Halogen, Nitro, Cyano, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_2 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Alkylthio, C_1 – C_2 -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome oder C_1 – C_2 -Halogenalkylthio mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome in Frage kommen, oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C_1 – C_4 -Alkyl oder Halogen substituiertes C_3 – C_6 -Cycloalkyl.

R^4 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten Halogen, Nitro, Cyano, C_1 – C_{12} -Alkyl, C_1 – C_{12} -Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_{12} -Alkoxy, C_1 – C_{12} -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_{12} -Alkylthio, C_1 – C_{12} -Halogenalkylthio mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen, C_2 – C_{12} -Alkenyl, C_2 – C_{12} -Halogenalkenyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch C_1 – C_4 -Alkyl oder Halogen substituiertes C_3 – C_6 -Cycloalkyl sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_4 -Alkylthio, C_1 – C_4 -Halogenalkylthio mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_4 -Alkylthio- C_1 – C_4 -alkyl, C_1 – C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 – C_4 -Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen oder C_1 – C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Benzyl in Frage kommen, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes C_3 – C_6 -Cycloalkyl oder C_5 – C_5 -Cycloalkenyl, wobei als Substituenten C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_3 – C_5 -Cycloalkyl, sowie gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 – C_4 -Alkyl, C_1 – C_4 -Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C_1 – C_4 -Alkoxy oder C_1 – C_4 -Halogenalkoxy mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome substituiertes Phenyl in Frage kommen.

Y steht bevorzugt für C_1 – C_6 -Alkylen, C_1 – C_6 -Hydroxyalkylen, C_1 – C_4 -Alkoxy- C_1 – C_6 -alkylen, C_1 – C_4 -Alkyl-carbonyloxy- C_1 – C_6 -alkylen, Cyano- C_1 – C_6 -alkylen, C_1 – C_4 -Halogenalkylen mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome; gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes C_3 – C_6 -Cycloalkyl- C_1 – C_4 -alkylen, C_2 – C_4 -Alkenylen oder C_1 – C_4 -Alkylenoxy.

R¹ steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; CH₂F, CHF₂, CF₃, CH₂Cl, CH₂Br, CHClCH₃; Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl; Methylthiomethyl oder Cyclopropyl.

R² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Thiocyanato; Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, i-Propoxycarbonyl, n-Propoxycarbonyl; Allyloxycarbonyl; SCF₃, SCl₂F, SOCF₃, SOCl₂F, SO₂CF₃, SO₂CCl₂F, SCHF₂, SOCHF₂, SO₂CHF₂ oder CSNH₂.

R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl; Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl; Methylcarbonyl, Methylsulfonyl; jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenylcarbonyl oder Benzyl; oder Cyclopropyl.

R⁴ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome sowie jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratome, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- oder Chloratome, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- oder Chloratomen oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenoxy oder Phenylthio in Frage kommen.

Y steht besonders bevorzugt eine der Gruppen

-CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH(C₂H₅)-, -CH(n-C₃H₇)-, -CH(i-C₃H₇)-, -CH₂CH₂-, -CH(OH)-, -CH(OCH₃)-, -CH(O-CO-CH₃)-, -CH(CN)-, -CHF-, -CHCl-,



-CH=CH- oder -CH₂O-.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; CH₂F, CHF₂, CF₃, CH₂Cl, CH₂Br, Methoxy oder Ethoxy.

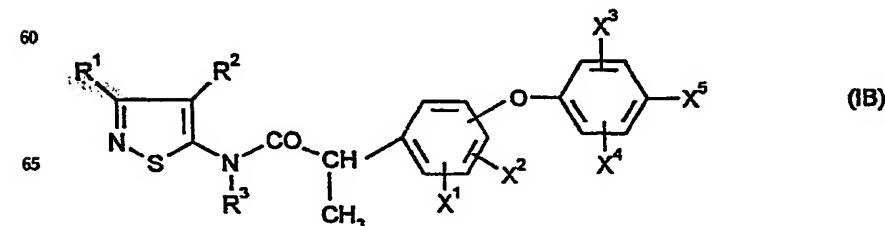
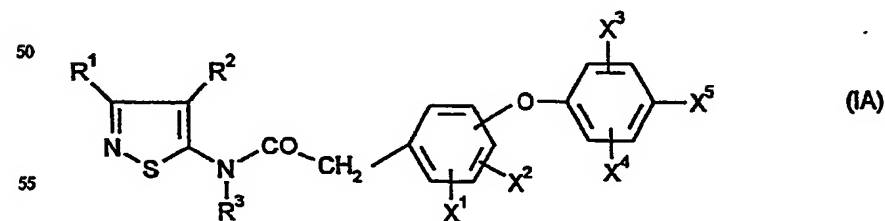
R² steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, SCF₃, SOCF₃ oder SO₂CF₃.

R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methylcarbonyl, Phenylcarbonyl oder Methylsulfonyl.

R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl; Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy; Methylthio, CF₃, OCF₃, OCHF₂, SCF₃, SCl₂F; CH₂Br, CH₂Cl sowie gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Methylthiomethyl, CF₃, OCF₃, OCHF₂, SCF₃, SCl₂F, CH₂Br, CH₂Cl, Methoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenoxy in Frage kommen.

Y steht ganz besonders bevorzugt für -CH₂- oder -CH(CH₃)-.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Stoffe der Formeln (IA) oder (IB):



in welchen

R^1 , R^2 und R^3 für die oben genannten allgemeinen, bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bedeutungen stehen und

X^1 , X^2 , X^3 , X^4 und X^5 für die oben unter R^4 allgemein, bevorzugt, besonders bevorzugt und ganz besonders bevorzugt für den Phenyl- bzw. Phenoxyrest genannten Substituenten stehen und

X^1 , X^2 , X^3 und X^4 jeweils auch für Wasserstoff stehen können.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen sind solche der Formeln (IA) oder (IB), in welchen der Phenoxyrest in para-Stellung zur $NR^3-CO-CH_2-$ bzw. $NR^3-CO-CH(CH_3)-$ Gruppe steht, wobei unter diesen Verbindungen jene besonders bevorzugt sind, in welchen die Substituenten X^1 , X^2 , X^3 und X^4 für Wasserstoff stehen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

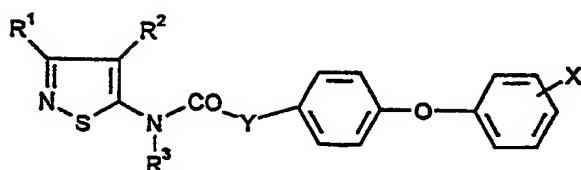
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

In den oben und nachstehend aufgeführten Restdefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl oder Alkenyl — auch in Verbindung mit Heteroatomen wie Alkoxy oder Alkylthio — soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

Im einzelnen seien neben den Herstellungsbeispielen die folgenden Verbindungen der Formel (IC) genannt:

Tabelle A



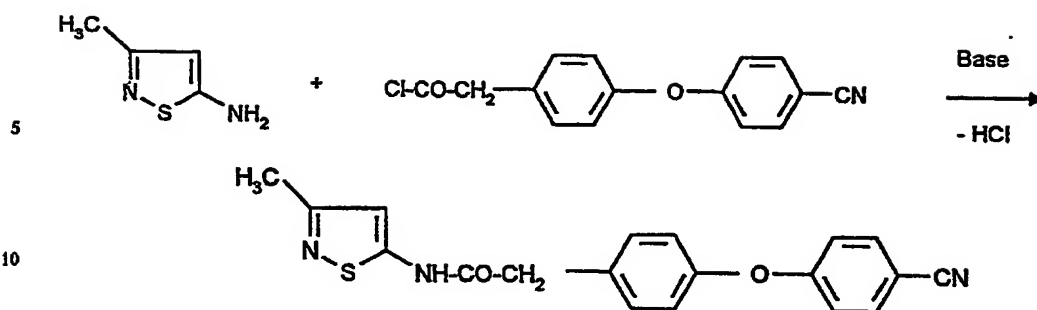
R ¹	R ²	R ³	Y	X
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-CN
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-NO ₂
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-Cl
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-OCF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-CF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-SCF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-SCH ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-CO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-CN
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-NO ₂
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-Cl
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-OCF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-CF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-SCF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-SCH ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-SO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-SO ₂ CF ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH ₃	4-CO ₂ CH ₃
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂ CH ₂	4-CN
C ₂ H ₅	Cl	H	CHCH	4-CN
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂ O	4-CN
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₂	4-CN
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₂	4-NO ₂
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₂	4-OCF ₃
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₂	4-Cl
C ₂ H ₅	Cl	COCH ₃	CH ₂	4-CN
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-CN

R ¹	R ²	R ³	Y	X	
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-CN	5
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-NO ₂	
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-Cl	10
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-OCF ₃	
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-CF ₃	
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-SCF ₃	15
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-SCH ₃	
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃	
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃	20
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂	4-CO ₂ CH ₃	
C ₂ H ₅	Br	H	CHCH ₃	4-CN	25
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ CH ₂	4-CN	
C ₂ H ₅	Br	H	CHCH	4-CN	
C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ O	4-CN	30
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂	4-CN	
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂	4-NO ₂	
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂	4-OCF ₃	35
C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₂	4-Cl	
C ₂ H ₅	Br	COCH ₃	CH ₂	4-CN	40
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-CN	
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-NO ₂	
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-Cl	45
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-OCF ₃	
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-CF ₃	50
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-SCF ₃	
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-SCH ₃	
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃	55
C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃	
CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-CN	
CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-NO ₂	60

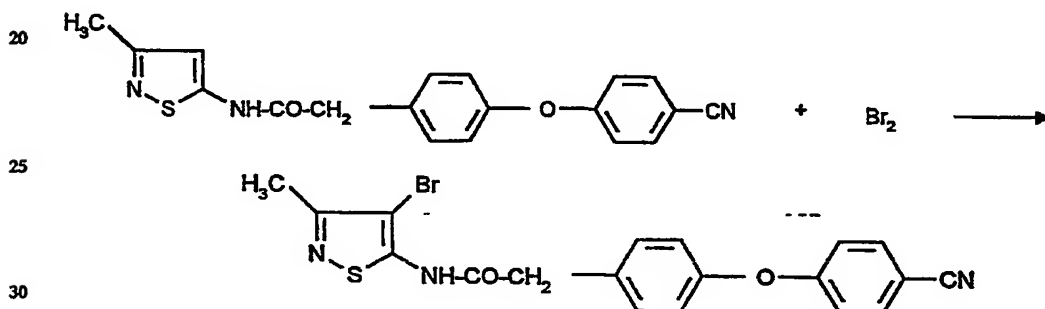
	R ¹	R ²	R ³	Y	X
5	C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-CN
	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-Cl
10	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-OCF ₃
	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-CF ₃
	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-SCF ₃
15	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-SCH ₃
	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃
	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃
20	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-CO ₂ CH ₃
	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂ CH ₂	4-CN
25	CH ₃	CO ₂ Et	H	CHCH	4-CN
	CH ₃	CO ₂ Et	H	CH ₂ O	4-CN
	CH ₃	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-CN
30	CH ₃	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-NO ₂
	CH ₃	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-Cl
	CH ₃	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-OCF ₃
35	CH ₃	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-CF ₃
	C ₂ H ₅	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-CN
40	C ₂ H ₅	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-NO ₂
	C ₂ H ₅	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-Cl
	C ₂ H ₅	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-OCF ₃
45	C ₂ H ₅	CO ₂ Me	H	CH ₂	4-CF ₃
	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂	4-NO ₂
50	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂	4-Cl
	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂	4-CF ₃
	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂	4-SCF ₃
55	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃
	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃
	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂	4-CO ₂ CH ₃
60	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂ CH ₂	4-CN

R ¹	R ²	R ³	Y	X	
C ₂ H ₅	Cl	H	CH ₂	4-CN	5
C ₂ H ₅	CN	H	CHCH	4-CN	
C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂ O	4-CN	10
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-CN	
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-NO ₂	
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-Cl	15
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-OCF ₃	
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-CF ₃	20
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-SCF ₃	
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-SCH ₃	
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃	25
C ₂ H ₅	CSNH ₂	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃	
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-CN	
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-NO ₂	30
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-Cl	
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-OCF ₃	35
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-CF ₃	
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-SCF ₃	
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-SCH ₃	40
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-SO ₂ CH ₃	
CH ₃	SCN	H	CH ₂	4-SO ₂ CF ₃	
OC ₂ H ₅	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-CN	45
OC ₂ H ₅	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-NO ₂	
OC ₂ H ₅	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-Cl	50
OC ₂ H ₅	CO ₂ Et	H	CH ₂	4-OCF ₃	

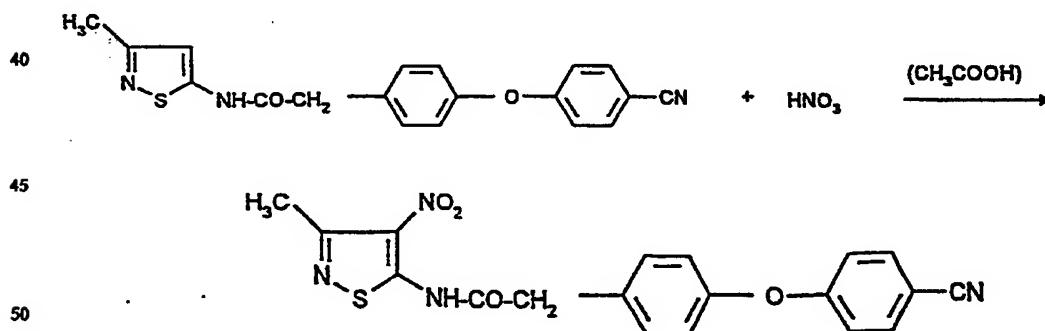
Verwendet man bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Verfahren (a) z. B. 5-Amino-3-methyl-isothiazol und [4-(4-Cyano)phenoxy]phenylessigsäurechlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



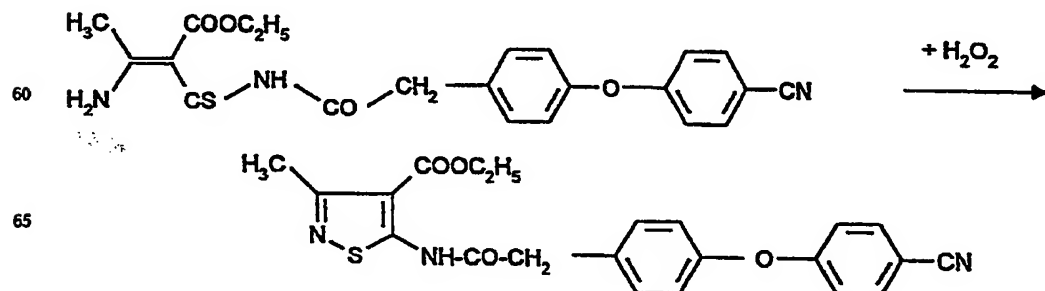
15 Verwendet man bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Verfahren (b/a) z. B. 5-[4-(4-Cyano)phenoxy]-phenylacetyl-amino-3-methyl-isothiazol und Brom als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



35 Verwendet man bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Verfahren (b/β) z. B. 5-[4-(4-Cyano)phenoxy]-phenylacetyl-amino-3-methyl-isothiazol und Salpetersäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Essigsäure als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



55 Verwendet man bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Verfahren (c) z. B. β-Amino-α-ethoxy-carbonyl-thioacetonsäure-[4-(4-cyano)phenoxy-phenylacetyl]amid als Ausgangsstoff und H₂O₂ als Oxidationsmittel, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden 5-Aminoisothiazole der Formel (II) sind bekannt (vgl. z. B. DE-A 43 28 425, DE-A 22 49 162, WO-A 93/19054, WO-A 94/21617 oder J. Het. Chem. 1989, 26, 1575) und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. z. B. die o.g. Literaturstellen).

Die weiterhin beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Säurehalogenide der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. In der Formel (III) steht Hal vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden β -Amino-thiocrotonamide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 , R^4 und Y vorzugsweise, besonders bevorzugt sowie ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt sowie ganz besonders bevorzugt für R^1 , R^4 und Y genannt wurden. R^2 steht bevorzugt für Cyano oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl, besonders bevorzugt für Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, i-Propoxycarbonyl oder n-Propoxycarbonyl und ganz besonders bevorzugt für Cyano, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl.

Die β -Amino-thiocrotonamide der Formel (IV) sind neu. Sie können jedoch in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man Säurehalogenide der Formel (III) mit Thiocyanaten der Formel (V)



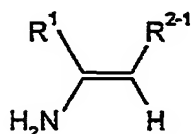
in welcher

M für ein Alkalimetall, vorzugsweise Kalium oder Natrium steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, beispielsweise eines halogenierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs, eines Ethers, Nitrils oder Amids bei Temperaturen zwischen -40°C und $+120^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C bis 80°C umgesetzt und die dabei entstehenden Verbindungen der Formel (VI)



in welcher

R^4 und Y die oben angegebene Bedeutung haben, vorzugsweise ohne Isolierung direkt mit Verbindungen der Formel (VII)



(VII)

in welcher

R^1 und R^{2-1} die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, beispielsweise eines halogenierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs, eines Ethers, Nitrils oder Amids bei Temperaturen zwischen -40°C und 120°C , vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C umgesetzt (vgl. auch die allgemeinen Verfahrensangaben in J. Org. Chem. 1977, 20, 3230 und Chem. Ber. 1961, 94, 2950).

Die Thiocyanate der Formel (V) und die Verbindungen der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen Chemie.

Das oben beschriebene Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel können alle üblichen Lösungsmittel eingesetzt werden.

Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether oder Nitrile wie z. B. Cyclohexan, Toluol, Chlorbenzol, Chloroform, Dichlormethan, Dichlorethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether oder Acetonitril.

Das oben beschriebene Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird in Gegenwart einer Base durchgeführt.

Als Basen können beim Verfahren (a) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkali- oder Erdalkalicarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei dem beschriebenen Verfahren (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -40°C und $+200^\circ\text{C}$, bevorzugt zwischen 0°C und 100°C .

Bei der Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man im allgemeinen pro Mol 5-Aminoisothiazol der Formel (II) 1 bis 2 Mol, vorzugsweise 1 bis 1,5 Mol an Säurehalogenid der Formel (III) ein.

Dabei erweist es sich in manchen Fällen als vorteilhaft, die 5-Aminoisothiazole der Formel (II) in Form ihrer Hydrohalogenide, wie insbesondere als Hydrochloride einzusetzen.

Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgen in allgemein bekannter Art und Weise.

Das oben beschriebene Verfahren (b/α) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird mittels eines Halogenierungsmittels durchgeführt.

Hierfür können alle üblichen Halogenierungsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Cl₂, Br₂, Halogensauerstoffsäuren oder deren Salze, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumhypochlorit und -bromit, SO₂Cl₂, S₂Cl₂, PCl₅ oder N-Bromsuccinimid.

Das oben beschriebene Verfahren (b/α) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile oder Amide, wie z. B. Cyclohexan, Toluol, Chlorbenzol, Chloroform, Dichlormethan, Dichlorethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Acetonitril oder Dimethylformamid.

Das oben beschriebene Verfahren (b/α) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren können alle für eine Halogenierung üblichen sauren oder basischen Katalysatoren eingesetzt werden, wie z. B. Halogenwasserstoffe oder Natriumacetat, ferner Radikalstarter wie Azoisobutyronitril oder Dibenzoylperoxid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem oben beschriebenen Verfahren (b/α) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -40°C und 120°C, bevorzugt zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens (b/α) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man im allgemeinen pro Mol acyliertem 5-Aminoisothiazol der Formel (Ia) 1 bis 2 Mol, vorzugsweise 1 bis 1,5 Mol an Halogenierungsmittel ein.

Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgen in allgemein bekannter Art und Weise.

Das oben beschriebene Verfahren (b/β) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird mittels eines Nitrierungsreagenzes durchgeführt. Hierfür können alle üblichen Nitrierungsreagenzien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Salpetersäure, gegebenenfalls in Schwefelsäure, Wasser, Essigsäure oder Acetanhydrid, N₂O₅ in Tetrachlormethan, Methylnitrat mit BF₃, Natriumnitrit in Trifluoressigsäure oder N₂O₄.

Das oben beschriebene Verfahren (b/β) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol oder Nitrobenzol.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem oben beschriebenen Verfahren (b/β) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, bevorzugt zwischen 0°C und 40°C.

Bei der Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens (b/β) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man im allgemeinen pro Mol acyliertem 5-Aminoisothiazol der Formel (Ia) 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1 bis 2 Mol an Nitrierungsreagenz ein.

Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgen in allgemein bekannter Art und Weise.

Das oben beschriebene Verfahren (c) zur Herstellung bestimmter Verbindungen der Formel (I) wird mittels eines Oxidationsmittels durchgeführt.

Hierfür können übliche oxidierende Agentien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Jod, Brom, Chlor oder Wasserstoffperoxid (vgl. hierzu auch J. Org. Chem. 1977, 20, 3230 und Chem. Ber. 1961, 94, 2950).

Das oben beschriebene Verfahren (c) zur Herstellung bestimmter Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile oder Amide, wie z. B. Cyclohexan, Toluol, Chlorbenzol, Chloroform, Dichlormethan, Dichlorethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Acetonitril oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem oben beschriebenen Verfahren (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -40°C und 120°C, bevorzugt zwischen 0°C und 80°C.

Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgen in allgemein bekannter Art und Weise.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenveträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

55 Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Arniadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.

60 Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.

65 Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola biselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*, *Rhizophthera dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Dibrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Pinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes* spp., *Aopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Arachnida z. B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z. B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Omithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z. B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp.

Die erfahrungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Meerettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*), die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*), die grüne Reizikade (*Nephotettix cincticeps*) und die Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*) oder zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvi-

ge, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-%, Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a.

Besonders günstige Mischpartner sind z. B. die folgenden:

Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastidicid-S, Bromuconazole, Bupirimate, Butiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafof, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecycloz, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Offurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifluzimol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide/Akarizide/Nematizide:

Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Bendiocarb B enfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethosprophos, Etrimphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucyclozurin, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Flualinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacryfos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, M 25, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Quinalphos,

RH 5992,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylcarb, YI 5301/5302, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise — ohne jedoch zu limitieren — seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosus*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinax*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogosypon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apathe monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termiten wie

Kaloterms flavicollis, *Cryptoterms brevis*, *Heteroterms indicola*, *Reticuliterms flavipes*, *Reticuliterms santoniensis*, *Reticuliterms lucifugus*, *Mastoterms darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterms formosus*.

Borstenschwänze wie

Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

5 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölarartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

10 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölarartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölarartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlartige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

15 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise 20 α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwefelflüchtigen öligen oder ölarartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 25 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydrdoxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

30 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylharz, ein Vinylharz, z. B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder 35 Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet 40 werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 45 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30% des Bindemittels (bezogen auf 100% des eingesetzten Bindemittels).

50 Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z. B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie 55 Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z. B. Vakuum, Doppel- 60 vakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der 65 vorliegenden Anmeldung.

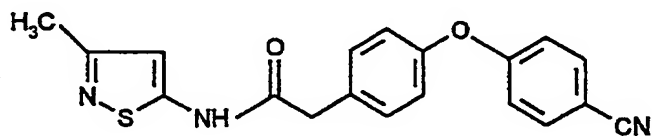
Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole,

Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlofluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

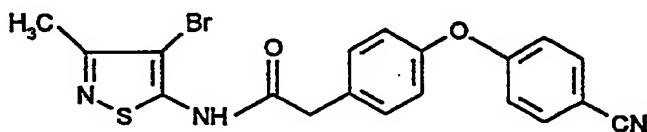


(Verfahren a)

Zu einer Lösung von 3,01 g (0,02 Mol) 5-Amino-3-methyl-isothiazol-hydrochlorid und 3,32 g (0,042 Mol) Pyridin in 100 ml Acetonitril wird eine Lösung von 5,43 g (0,02 Mol) [4-(4-Cyano)phenoxy]-phenyllessigsäurechlorid in 20 ml Acetonitril getropft. Man rührt 18 Stunden bei 25°C und engt anschließend bis zur Trockne ein. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser/Ethylacetat aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 10%iger Natronlauge gewaschen. Nach Trocknen und Einengen erhält man einen zähen Rückstand, der durch Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel gereinigt wird.

Man erhält 220 g (31% der Theorie) 5-[4-(4-Cyano)phenoxy]phenylacetamino-3-methylisothiazol.
¹HNMR (d₆-DMSO): δ = 1.18, 2.31, 3.81, 4.04, 6.74, 7.1–7.2, 7.40, 7.82 ppm

Beispiel 2

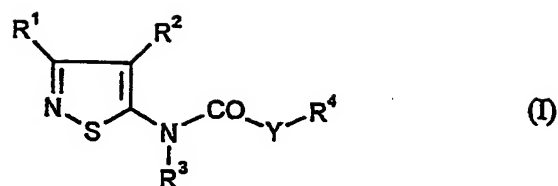


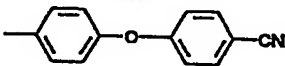
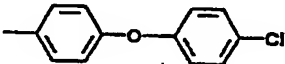
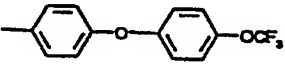
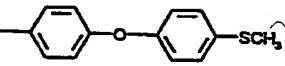
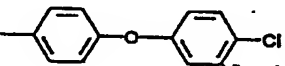
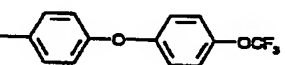
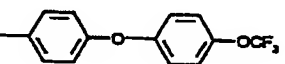
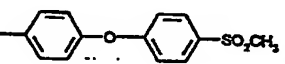
(Verfahren b/a)

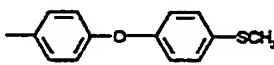
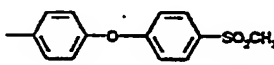
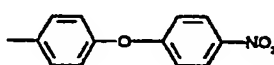
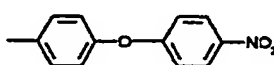
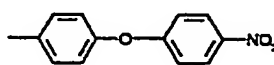
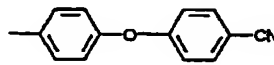
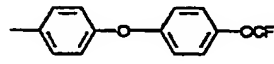
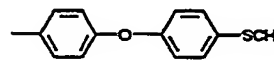
Zu einer Lösung von 0,40 g (0,00112 Mol) 5-[4-(4-Cyano)phenoxy]phenylacetamino-3-methylisothiazol (Bsp. 1) in 10 ml Dichlormethan werden bei 5°C 0,22 g (0,00134 Mol) Brom in 1 ml Dichlormethan getropft und bei 25°C 18 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 0,50 g (92% der Theorie) 4-Brom-5-[4-(4-cyano)phenoxy]phenylacetamino-3-methylisothiazol vom Schmelzpunkt 197–198°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I):

Tabelle 1



	Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	Physikal. Daten (¹ H-NMR; ppm, in d ⁶ -DMSO) oder F _p (°C)
15	3	CH ₃	Cl	H	CH ₂		170 - 172
20	4	CH ₃	H	H	CH ₂		2.31; 3.77; 6.73; 7.00; 7.3-7.5; 12.05
25	5	CH ₃	H	H	CH ₂		2.31; 3.78; 6.73; 7.0- 7.1; 7.3-7.4; 12.06
30	6	CH ₃	H	H	CH ₂		137 - 138
35	7	CH ₃	Br	H	CH ₂		2.36; 3.97; 7.0-7.1; 7.3-7.4; 11.56
40	8	CH ₃	Cl	H	CH ₂		2.33; 3.96; 7.0-7.1; 7.3-7.4; 11.84
45	9	CH ₃	Br	H	CH ₂		189 - 190
50	10	CH ₃	H	H	CH ₂		2.31; 2.73; 3.80; 6.74; 7.0-7.2; 7.38; 7.70; 12.1

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	Y	R ⁴	Physikal. Daten (¹ H-NMR; ppm, in d ⁶ -DMSO) oder F _p (°C)	
11	CH ₃	Br	H	CH ₂		2.31; 2.46; 3.75; 7.0-7.1; 7.3-7.4; 7.6-7.7; 12.04	5 10
12	CH ₃	Br	H	CH ₂		2.45; 2.77; 3.94; 7.0-7.1; 7.3-7.4; 7.6-7.7; 8.98 ^{*)}	15
13	CH ₃	H	H	CH ₂		2.32; 3.83; 6.74; 7.1-7.2; 7.4-7.5; 8.2-8.3; 12.09	20 25
14	CH ₃	Br	H	CH ₂		2.37; 4.03; 7.0-7.1; 7.4-7.5; 8.2-8.3; 11.59	30
15	CH ₃	Cl	H	CH ₂		2.33; 4.00; 7.0-7.1; 7.4-7.5; 8.2-8.3; 11.80	35
16	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂		1.35; 2.86; 3.94; 6.9-7.5; 9.62 ^{*)}	40 45
17	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂		1.24; 2.80; 3.97; 4.9-7.4; 12.85	50
18	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂		1.31; 2.46; 2.84; 3.88; 6.9-7.1; 7.3; 9.21 ^{*)}	55

^{*)} in CDCl₃

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven *Phaedon cochleariae* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

- 10 Bei diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 und 3 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel B

Plutella-Test

- 15 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

- 20 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe *Plutella maculipennis* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- 25 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 und 3 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

- 30 Beispiel C

Spodoptera-Test

- 35 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 40 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters *Spodoptera frugiperda* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 45 Bei diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1 und 3 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel D

- 50 Nephrotettix-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

- 55 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 60 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade *Nephrotettix cincticeps* besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

- Bei diesem Test bewirkte z. B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 3 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 6 Tagen.

- 65 Beispiel E

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

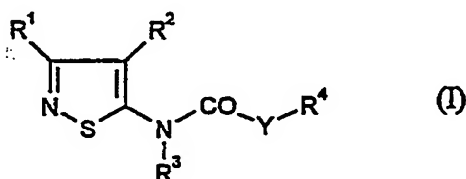
Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe *Tetranychus urticae* befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test bewirkte z. B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01% eine Abtötung von 100% nach 13 Tagen.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

R¹ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

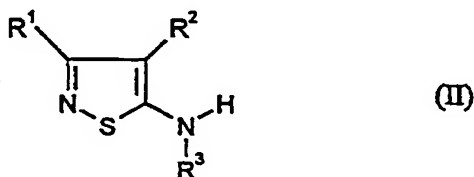
R² für Wasserstoff- Halogen, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Alkoxycarbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylsulfonyl oder Thiocarbonyl steht,

R³ für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylcarbonyl, Alkyl sulfonyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl oder Arylalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, R⁴ für gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl steht und

Y für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkylenoxy steht.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 5-Aminoisothiazole der Formel (II)



in welcher

R¹, R² und R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden der Formel (III)

R⁴ - Y - CO - Hal (III)

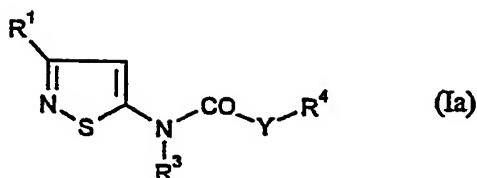
in welcher

R⁴ und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt;

oder

b) acylierte 5-Aminoisothiazole der Formel (Ia)



in welcher

R^1 , R^3 , R^4 und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

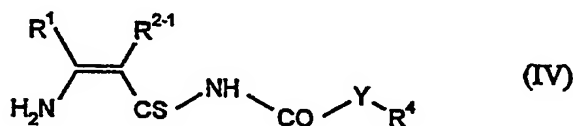
(α) mit einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,

oder

(β) mit einem Nitrierungsreagenz, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

c) β -Amino-thiocrotonamide der Formel (IV)



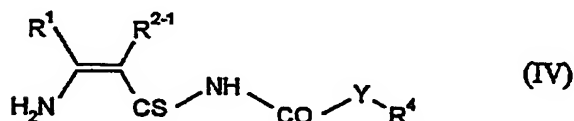
in welcher

R^1 , R^4 und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

R^{2-1} für Cyano oder Alkoxy-carbonyl steht,

mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels cyclisiert.

3. Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

R^1 , R^4 und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

R^{2-1} für Cyano oder Alkoxy-carbonyl steht.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

5. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.